First Hit

Previous Doc

Next Doc

Go to Doc#

End of Result Set

Generate Collection Print

L6: Entry 1 of 1

File: DWPI

Oct 4, 1988

DERWENT-ACC-NO: 1988-320083

DERWENT-WEEK: 199711

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Multilayered structure - contg. core gas barrier film of ethylene!-vinyl! alcohol copolymer, intermediate layers of hydrophilic resin and polyolefin outer layers

PRIORITY-DATA: 1987JP-0072693 (March 26, 1987)

Search Selected Search ALL Clear

PATENT-FAMILY:

PUB-NO PUB-DATE LANGUAGE PAGES MAIN-IPC

☐ JP 63237950 A October 4, 1988 008

☐ JP 2581063 B2 February 12, 1997 006 B32B027/28

INT-CL (IPC): B29C 51/14; B29K 23/00; B29L 22/00; B32B 27/08; B32B 27/28; B32B 27/32

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 63237950A

BASIC-ABSTRACT:

Multi-layered structure comprises core gas barrier film comprising ethylene/vinyl alcohol copolymer, intermediate layers of hydrophilic resin with adhesion with corecore- and skin-layers and satd. water content of at least 1% when immersed in water and outer skin layers of polyolefin. The structure may be treated by retort sterilisation. Pref. the core <u>layer</u> comprises saponified ethylene/vinyl acetate resin contg. 20-60 mol.% of ethylene with saponification deg. of at least 96%. The hydrophilic resin has heat bonding activity with core- and skin-layers and has satd. satd. moisture content of at least 1%, i.e. wt. increase when the homopolymer is immersed in water at 23 deg.C for 24 hr. It catches moisture and prevents the degradation in the O2 gas blocking activity of the core <u>layer in the retort</u> sterilisation. It is pref. saponified ethylene/vinyl acetate copolymer contg. 50-90 mol.% of ethylene and saponification deg. of 70-95% or such polymer modified by unsatd. carboxylic acid or a blend of ethylene/vinyl acetate copolymer contg. 50-90 mol.% of ethylene with saponification deg. of 50-70% and a water-absorbing resin (e.g. PVA, polyvinyl acetate, nylon, etc.). The skin resin is pref. high- or lowdensity polyethylene, polypropylene or their mixt.

USE/ADVANTAGE - Multi-layered $\underline{\text{container}}$ has improved O2 gas blocking activity, thus reduced accumulative amt. of permeated O2 to improve the storage stability of $\underline{\text{food}}$ in it. It has low moisture $\underline{\text{absorption}}$ during its storage at room temp.

Previous Doc Next Doc Go to Doc#

19 日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭63-237950

@Int_Cl_4

識別記号

庁内整理番号

匈公開 昭和63年(1988)10月4日

B 32 B 27/28

102

6762-4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

公発明の名称 多層構造体

②特 願 昭62-72693

20出 願 昭62(1987)3月26日

男 似発 明 者 at 趚 武 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内 明 者 坂 券 Ŧ 碞 ⑦発 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内 砂発 明 者 山本 秀 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内 の出願人 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号

明 銀 奪

1. 発明の名称

多層構造体

- 2. 特許請求の範囲
- (1) エチレン・ビニルアルコール系共重合体からなるガスパリア層と該ガスパリア層の両側にガスパリア層に対して接着性を有し、水中飽和含水率が1%以上の親水性樹脂層を設けた構造の加熱殺菌に適した多層構造体。
- 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はエチレンーピニルアルコール系共重合体をガスバリア層とした多層構造体で、レトルト 数菌等の加熱致菌によるガスバリア性の低下を小さくしたことを特徴とする多層構造体に関する。

〔従来技術〕

エチレンーピニルアルコール系樹脂は優れたガスパリア性、透明性を有し容器フィルム等を構成するガスパリア層として広ぐ利用されている。

ガスバリア層により食品、医薬品等の内容物の酸化による劣化が防止でき内容物の長期保存が可能となった。ここでいうエチレンヒニルアルコール系樹脂とはエチレン一酢酸ビニル共重合体及び同ケン化物と同義である。

しかしながら、エチレン - 酢酸ビニル共重合体は低温度状態では優れた酸素ガスバリア性を示すが、高温度状態や含水率が高い場合には酸素ガスバリア性は大巾に低下する。その為、一般にはポリエチレン、ポリプロビレン等の低透温性の疏水性高分子を両面に積層し使用される。

エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物の酸素ガスベリア性が優れている理由として、分子間あるいは分子内水素結合が他の高分子に比べ強力な点が挙げられる他に、分子類の対称性、極性などが相乗して寄与していることが挙げられる。これに対し、エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物の含水率が高くなると、吸着された水分子はまず観水性の〇H‐茶に結合し、含水率の増加に伴って

版の為に必要な分子運動を可能ならしめ、酸素透 過係数の増加をもたらすものと考えられている。

この状態からさらに含水率が増大すれば、吸着水の他に自由水が存在するようになって、更に分子間力は弱まり、分子運動に対する可塑化効果により、酸素透過係数は増々大きくなると考えられている。

このようなエチレンー酢酸ビニル共豊合体ケン化物を透明なレトルト 段閣用多層容器として使用する場合、レトルト 段薗における 1 2 0 で程度の熱水又は悪気に対する耐熱性の点から、エチレンー酢酸ビニル共量合体ケン化物の両側にポリプロビレンを積層するのが一般的である。

しかしながら、レトルト教園時の加熱加圧状態では、ポリプロピレンの透温度は常温時に比べ 15~20倍増大する為、エチレン一酢酸ピニル 共重合体ケン化物層の含水率は急激に増加し、それとともに酸素ガスパリア性は大巾に低下する。

この様なレトルト殺菌により、酸素ガスパリア 性が大巾に低下した多層容器は、レトルト殺菌後

法としては、外層のポリプロピレン層の厚さを内層のポリプロピレン層の厚さに比べ薄なことにより、レトルト数菌の保存時におけるエチンーが設定を早め、酸素ガスパリア性の回復を早めるものである。しかし、この方法は外層ポリプロピレンが薄いため、レトルト数層の吸水量が少い。

その為、酸素ガスバリア性の低下度合が大きく、 その回復速度が速いとしても長期的に見て異種透 過酸素量が若干低減出来る程度であり、さらに、 レトルト段菌後初期においては、逆に容器内の酸 素濃度が高くなるため、内容物によっては劣化を 助長する恐れがある。

第3の方法としては、特公昭61-34392
号公報により、エチレン一酢酸ビニル共宜合体ケン化物層の両側を乾燥剤を含む層で保護することにより、レトルト殺闘時に没入する水を補捉し、エチレン一酢酸ビニル共宜合体ケン化物層の含水

の保存により、徐々にエチレン一酢酸ビニル共宜合体ケン化物層の水分が外部に放出されることにより、酸素ガスパリア性は回復するものの、長期間を要し、その用途は比較的劣化に対する許容酸素量の大きい内容物や、保存期間の短いもの、に限定されている。

第1の方法については、エチレン一酢酸ビニル共重合体ケン化物におけるエチレン含有率を増大させることにより、耐水性、耐熱水性が向上するが、それに伴って本来の酸素ガスバリア性が大巾に低下するため実用的ではない。また、第2の方

事の増加を低減化し、酸素ガスバリア性の低下を抑える方法が提案されている。この方法では、レトルト殺菌による酸素ガスバリア性の低下は抑えられるが、乾燥剤を含む(10~20mt%)ことにより、当然のことながら透明性は犠牲となり不透明な容器となり、商品アピール効果が半減する欠点があった。

(解決しようとする問題点)

エチレンービニルアルコール系樹脂をガスパリ

ア間とした多層容器またはフィルムはガスバリア性に優れるがレトルト殺菌等の加熱殺菌を行なうとその熱および水分の影響によりガスバリア性が低下してしまっていた。

この欠点を改良する為に特公昭61-3439
2号公報に示されるようにガスバリア層を保護する位置に乾燥剤を配合した保護層を設けることによりレトルト設園時に侵入する水分を吸着し、ガスバリア層まで水分が達しないようにしてガスバリア性を維持する方法が提案されている。

しかしながら、この方法では乾燥剤の添加により当然の如く容器は不透明となるかまたは分散して存在する乾燥剤の為に見ばえが低下するおそれがあった。

本発明は上記欠点を解消しレトルト数菌による バリア層の低下を抑さえることができる容器、フィルム等の多層構造体を提供する事を目的とする。

(問題点を解決するための手段)

エチレンービニルアルコール系共重合体をガス

のものである.

水中飽和含水率とボイル又はレトルト段閣時の 高温状態での含水率の関係は親水性樹脂の組成や、 段菌温度により一概には言えないが、高温状態の 方が1~1.5倍の含水率を示し、含水速度も大巾 に速くなる。

また親水性樹脂の含水量は、その含水率と樹脂が受の粉となるので、当然銀水性樹脂の図さは、

パリア暦とし、 該ガスパリア暦の両側にガスパリア暦に対して接着性を有し、 かつ水中 飽和含水率が1 %以上の 類水性 樹脂層を設ける 事により 解決した。 具体的には第1 図に示すように、エチレンービニルアルコール系共重合体からなるガスパリア暦 1 の両側にガスパリア暦に対して接着性を有し、かつ水中飽和含水率が1 %以上である観水性樹脂層 2 、 2 の外側にポリオレフィン暦 3 、 3 からなる多層構造体である。

本発明においてポリオレフィン樹脂層は、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチ レン 説 改 であり、 設 改 に より 使い分けることが出来る。すなわち、 レトルト 殺 国 (115 で - 60 分、 120 で - 30 分等) に 用いる高密度 ポリエチレン、 及 はこれらの 混合物 が から に ポリエチレン、 又 はこれらの 混合物 が が まし の に 本 発明 で 用いる エチレン - 酢酸 ビニル 共 重合体 ケン化物 は、 高い ガス バリヤー 性 に より 内容物の 保存性を向上させる 為、 エチレン合 有率 20~60 モル%、ケン化度 96 % 以上、 好ましくは 99 % 以上

厚い方が有利であり、レトルト殺菌等での侵入水の撤促効果は高い。

この様に、高温高温状態で含水率、含水速度が増大し、観水性樹脂が厚い程含水量が増えるとは言うものの、本発明の多層構造体が供される殺菌温度条件範囲(80で-60分ボイル殺菌~ 121で-30分レトルト殺菌)、及び実用上取りうる観水性接着樹脂の厚さ範囲(5 μ~ 100μ)において、観水性樹脂の水中飽和含水率が1 %以下では、実用上エチレンー酢酸ビニル共量合体ケン化物②の酸素ガスバリヤー性の劣化を防ぐことは出来ない。

本発明における観水性樹脂層の樹脂をより具体的に説明すれば、単一ポリマーが水中飽和なエチレンスの吸水性と、ボリオレフスと踏を発着力と、ボリオレフスを熱接着力を共に満足させるものと、熱接着力マーとなり、水中飽和含水率が1%以下のポリマーを配合したものに分類され、どらちも使用できる。

特開昭63-237950(4)

前者の例としては、エチレン含有率50~90モル **%、ケン化度70~95%のエチレン-酢酸ビニル共** 置合体ケン化物、又はその不飽和カルポン酸変性 物等であり、後者の例としてはエチレン含有率50 ~90モル%、ケン化度50~70%のエチレン-酢酸 ビニル共重合体ケン化物又は、不飽和カルボン酸 変性ポリオレフィンと、高含水率のポリマー、例 えばポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポ リピニルブチラール、ナイロン等を熱接着力を実 用上間頭のない程度に保持出来る範囲で混合した ものである。ここで不飽和カルポン酸変性とは、 カルボン酸基、酸無水物基及びこれらの誘導体を 共置合又はグラフト重合させることを意味し、カ ルポン酸基、酸無水物基及びこれらの誘導体とし て具体的には、メタアクリル酸、マレイン酸、フ マル酸、メタクリル酸無水物、無水マレイン酸、 メタクリル酸エチル、アクリル酸グリシジル、メ タクリル酸ジグリシジル等である。

次に、本発明の多層構造体の製造方法について 述べる。本発明の多層構造体は、多層を構成する

般的に採用される方法であり、本発明の多層構造体も既存の設備により従来通り容易に製造出来る。 以下本発明を実施例により説明する。

〔実 施 例-1〕

共押出し多層シート製造装置により、数-1に示す場脂を3合の押出機より同時押出しし、溶験樹脂合液部にて合液後、T-ダイよりシート状に押出し合却することにより、従来より用いられている疎水性接着樹脂及び本発明の観水性樹脂をそれぞれ接着層とする2種類のエチレンー酢酸ビニル共進合体ケン化物を中間層とする絵厚 520μの3種5層シートを得た。

なお、各層の厚さは No. 1 、 No. 2 共に同じで、 内外層 200 μ 、接着層 40 μ 、中間層 40 μ であった。 然可塑性樹脂を押出機により加熱溶融させ積層化する押出し成形法又は射出成形法により形成され、より具体的には、共押出してダイキャスト法、共押出しインフレーション法、多層プロー成形法、多層インジェクション・プロー成形法により形成出来る。

以上の様な製造方法、及び前記製造方法は特殊なものではなく、多層構造体を製造する上では一

(表 - 1)

Γ							ታ	ン	ブ	ル	N	٥.	1	サンプル No. 2
Γ	第	1	押	出	概		I	チ	V	ン	-	ナ	D	
k	径	9	0)	٦	V	ν	ラ	ン	Ŋ	٨	同左
¢	内		外		周)	ב	ボ	ij	7	_			
	第	2	押	出	機		無	水	7	V	1	ν	紋	エチレン合有率72%、 ケン化度80%のエチ
k	径	5	0	•	=)	1	ラ	フ	۴	ボ	ij	ナ	シー・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
(接		看		酒)	ㅁ	۲	V	ν				飽和含水率2.5%
	郭	3	押	出	概		I f			命合				
k	径	5	0	•)	化	Ðı	(I	Ŧ	L	ン	同 左
(ф				層)	_			3 2 9 9			<i>y</i> -	

次に各々のシートをプラグアシスト真空成形法により、絞り比(深さ/間口径)0.2のトレー容器に成形し、内容物として水を充填後、二軸延伸ポリエステル(12μ)/アルミ箱(9μ)/ポリプロピレン(50μ)構成の蓋材をヒートシールし密封した。さらに、それら充填密封された多層容器を、レトルト殺菌装置により 120 セー30 分間の熱水式レトルト殺菌を行なった。

以上の様にしてレトルト殺菌して得られた多層

特開昭63-237950(5)

容器のレトルト数図1日後及び20℃~65%RHで 1カ月間保存後の酸素透過率を測定した結果を表 ~2に示す。

(麦 - 2)

	No.1	No. 2
レトルト 敦盛 1 日後 の 酸 素 透 過 率 (cc/容器・day・atm)	0.96	0.15
レトルト政菌 1 カ月後の 酸素透過率 (cc/容器・day・atm)	0.13	0.04

以上の結果より、エチレンー酢酸ビニル共宜合体ケン化物を中間層とするレトルト殺菌用多層容器として、外層及び内層をポリオレフィン樹脂層として、接着層に親水性樹脂を用いることにより、レトルト殺菌による酸素ガスバリヤー性の低下度合が小さな多層容器が得られた。

(実 施 例 - 2)

共押出し多層シート製造装置により、 表 - 3 に示す 樹脂を実施例 1 同様 3 台の 押出機より 同時押出しし、 溶散樹脂合液部にて合液後、 T - ダイよりシート状に押出し冷却することにより、 無機乾

場別を含む接着性樹脂及び本発明の親水性樹脂を それぞれ接着層とする第1図に示すようなエチレン一酢酸ビニル共重合体ケン化物を中間層とする 総厚 520 p の 3 種 5 層 シートを得た。

なお、各層の厚さはNo.3、No.4、No.5共に同じ で、内外層 200μ、接着樹脂層40μ、中間層40μ であった。

(表 - 3)

	サンプルNo.3	サンプルNo、4	サンブルNo. 5
第 1 押出機 (径9 0 ===) (内 外 图)	エチレンープロピレンランダム コポリマー	同 左	同 左
(径50 🖦)	無水マレイン酸グラフトポリプロピレン/乾燥剤(Nag HPOa) = 100/の混合物]	無水マレイン酸グラフトポリプロピレン/6-ナイロン=100/15 水中飽和合水率1.3%
	エチレン- 計酸ビニル共電合体ケン 化物 (エチレン含有率32%、ケン化 度99%)	同 左	同 左

次に各々のシートを製造直後ブラグアシスト真空成形法により、絞り比(深さ/開口径)0.2のトレー容器に成形し、内容物として水を充填後、二輪延伸ポリエステル(12μ)/アルミ箔(9μ)/ポリプロピレン(50μ)構成の蓋材をヒートシールし密封した。さらに、それら充填密封された多層容器を、レトルト殺菌装置により 120で - 30分間の然水式レトルト殺菌を行なった。

一方各々のシートを1ヵ年間室温保存した後、同様にブラグアシスト真空成形法により、较り比(深さ/関口径)0.2のトレー容器に成形し、内容物として水を充城後、二軸延伸ポリエステル(12μ)/アルミ笛(9μ)/ポリプロピレン(50μ)構成の蓋をヒートシールし密封した。さらに、それらの充填密封された多層容器を、同様にレトルト殺菌を行なった。

以上の様にしてレトルト数菌して得られた各種 多層容器のレトルト数菌 1 日後及び20セー65% R Hで1カ月間保存後の酸素透過率を測定した。

〔実 雄 例 - 3〕

実施例 - 1 及び実施例 - 2 と同様の方法により、表 - 5 に示す樹脂を同時押出しし、水中飽和合水率が異なる観水性樹脂を接着層とするサンプルNo.6~No.8の3種類のエチレン一酢酸ビニル共重合体ケン化物を中間層とする層間接着力1.2 ほど25m以上の絵厚 520μの3種5層シートを得た。

なお、各層の厚さはNo.6~No.8共同じで内外層 200 μ、親水性接着樹脂層40 μ、中間層40 μ であった。

|果を表しなに示す。

	項目	レトルト設備1日後の 酸素 透通 車 (cc/容器・day・ata)	レトルト設備1カ月後の 数 素 透 通 年 (cc/容器・day・ata)
Š	造直後レー	0.16	0.03
8	1カ年保存 後 ト レ	0.65	0.10
No.	製造価後でした。	0.19	0.04
-	製造直後 1.カ年保存 製造直後 1.カ年保存 製造直後 1.カ年保存トレー 後 トレー と トレー 後 トレトレー 後 トレトレー	0.19	90.04
No.	製造産後トレー	0.27	0.02
5	1カ年保存 後 ト レ	0.27	0.05

(麦	_	•

	サンプルNo. 6	サンプルNo. 7	サンプルNo. 8
第 1 押出機 (径9 0 ==) (内 外 層)	エチレンープロピレンランダム コポリマー	同 左	同 左
į.	エチレン含有率81%、ケン化度65% のエチレン酢酸ビニル共重合体ケン 化物		No. 5の親水性接着協脂間/6- ナイロン=100/15
	水中飽和含水率0.6%	水中飽和含水率1.0%	水中飽和含水率2.2%
1	エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン 化物(エチレン含有率32%、ケン化 度39%)	同左	同 左

次に各々のシートのブラグアシスト真空成形法により、絞り比0.2の多層容器に成形し、実施例-1と同様の条件で、水を充填密封後レトルト段関した。

この様にして得られた多層容器のレトルト殺菌 1日後及び20セー65%RHで1カ月間保存の後の 酸紫透過率を測定した結果を表-6に示す。

(表 - 6)

	No.6	No.7	No.8
レトルト殺菌1日後の 酸素 透過 串 (cc/容器・day・atm)	0.85	0.52	0.18
レトルト殺菌 1 カ月後の 酸 素 透 過 事 (cc/容器・day・atm)	0.11	0.07	0.04

以上の結果より、水中飽和含水率0.6%の観水性接着樹脂を用いたNo.6では実施例-1の疎水性接着樹脂を用いたNo.1と比較して、レトルト殺菌による酸素ガスパリヤー性の低下度合はやや小さいものの、実用上不十分であり、これに対し水中飽和含水率1%以上の観水性樹脂を用いたNo.7、No.8では実用性のある効果が認められ、特に水中

飽和含水率 2 %以上の観水性接着樹脂を用いると 顕著な効果が認められた。また各サンプル共レトルト殺菌による剝離、外観不良等は見られずきわめて実用性の高い多質容器であった。

(発明の効果)

本発明の観水性接着樹脂を用いた多層容器はは、レトルト設備によるエチレンー酢酸ビニル共産合体ケン化物の酸素ガスパリヤー性の低低下皮合物、健来の多層を器に少ないのない。 中の多線に比べて、変換を通り、ないのないのないのないのないのない。 中の数異は長期間にわたり持続性ののない。 取り扱いも容易であり、広い用途範囲に使用出来る。

また本発明は従来の製造装置及び工程をそのまま使用でき、かつ材料コストも大巾に上ることなく製造できるので経済的である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の多層構造体を示す機断面図で

88.

(1) … ガスパリア層 (2) … 親水性樹脂層

(3) … ポリオレフィン暦

特許出願人 凸版印刷株式会社 代 麦 者 鈴 木 和 夫

